

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

(12)

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 6 mai 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 45 du 9 novembre 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : SEDAGRI. — FR.

(72) Inventeur(s) : Henri Antoine Jean Frima et Jean-Luc  
Marie André Marçais.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Jean Leboulenger.

(54) Granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique et leur procédé de préparation.

(57) L'invention concerne la granulation de substances solides  
à activité phytopharmaceutique.

Pour préparer des granulés contenant de 60 à 95 % en  
poids de matière active, on utilise comme liant un copolymère  
d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel  
alcalin ou d'ammonium, en une quantité de 3 à 25 % par  
rapport au poids des granulés.

Les granulés selon l'invention présentent une bonne résis-  
tance mécanique à sec et se désagrègent facilement dans  
l'eau en donnant une suspension homogène et stable de  
particules finement divisées.

FR 2 545 325 - A1

La présente invention concerne la préparation de granulés se désagrégeant rapidement et totalement dans l'eau, à partir de substances solides finement divisées qui ne sont pas spontanément dispersibles dans l'eau, en particulier à partir de telles substances à activité phytopharmaceutique.

Pour pallier les inconvénients des présentations actuelles sous forme de poudres mouillables ou de dispersions aqueuses (utilisation de charges inertes minérales ou d'eau et d'antigel ; instabilité au stockage ; pollution par formation de poussières ou par écoulement ; pertes à la vidange des emballages ; etc...), on a déjà proposé de présenter les substances solides à activité phytopharmaceutique sous forme de granulés qu'on peut préparer selon différents procédés parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

- l'atomisation qui consiste à préparer une dispersion aqueuse comprenant la substance solide, un liant et divers additifs, puis à sécher ce liquide pompable et dispersable en gouttes dans une tour d'atomisation ;

- l'agglomération qui consiste à incorporer la substance solide à des charges minérales avec divers additifs et souvent un liant, puis à humidifier cette composition et à l'extruder ou mélanger pour obtenir des granules.

Le procédé par atomisation conduit généralement à de petites billes d'un diamètre moyen inférieur à 500  $\mu$ m dont une partie importante est située en dessous de 200  $\mu$ m. Bien que leur teneur en matière active soit relativement élevée, la densité apparente des granules obtenus reste faible et le coût de séchage est important puisqu'il faut éliminer 25 à 40 parties d'eau pour 75 à 60 parties de matières sèches ; d'autre part, la faible granulométrie ne permet pas d'éliminer complètement les poussières.

La consistance, la densité apparente, la granulométrie et la redispersion dans l'eau des granules obtenus par agglomération sont

variables et dépendent de la teneur en charges minérales, de la quantité de liquide utilisée pour l'humidification, des conditions d'extrusion ou de mélange.

5 Dans la demande de brevet japonais publiée le 18 Janvier 1973 sous le n° 1501/73, on a décrit un procédé de préparation de granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique qui consiste à incorporer à un mélange d'une matière active et d'une charge minérale un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible à base d'un acide carboxy-  
10 lique insaturé comme l'acide maléique ou un copolymère d'un tel acide avec un comonomère tel que l'acétate de vinyle ou le styrène, à humidifier avec 5 à 30 % d'eau par rapport au poids du mélange sec et à granuler dans un granulateur à tambour ou par extrusion. Un inconvénient majeur de ce procédé réside dans le fait qu'il met en oeuvre une forte quantité de charges minérales (60 à 98 % par rapport au poids des granulés dont  
15 la teneur en matière active n'excède pas 30 %), ce qui augmente les doses d'utilisation et grève considérablement le coût de revient et les frais de transport des spécialités phytopharmaceutiques.

Pour des raisons économiques et pratiques évidentes, on recherche des granulés dont la teneur en matière active est aussi élevée que possible, mais qui néanmoins se désagrègent facilement dans l'eau en  
20 donnant une suspension homogène et stable de particules dont les dimensions sont celles du solide divisé avant granulation. Cet objectif n'est pas évident à atteindre car les charges minérales qui, contrairement aux matières actives à granuler, présentent une bonne dispersibilité spontanée dans l'eau et jouent le rôle de diluant vis-à-vis des autres matières  
25 solides en limitant leur cohésion physique interparticulaire, facilitent par leur présence la dispersion dans l'eau des matières solides non spontanément dispersibles dans l'eau.

Il a maintenant été trouvé, dans les services de la demande-  
30 resse, qu'on peut parvenir à ce résultat et ceci, quelle que soit la matière active à granuler, si l'on utilise comme liant un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium. On a en effet constaté qu'un tel copolymère permet d'assurer

la cohésion mécanique du granulé sec, sans gêner sa redispersion lors du remouillage. De plus, les propriétés dispersantes de ce copolymère sont parfois suffisantes pour qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser un dispersant spécifique de la matière active à granuler.

5 L'invention a donc pour objet des granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 60 à 95 % en poids de matière active et de 3 à 25 % en poids d'un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.

10 L'expression "matière active" désigne ici toute substance présentant une activité phytopharmaceutique qu'elle soit insecticide, acaricide, fongicide, herbicide, répulsive ou autre. Les granulés selon l'invention peuvent contenir une seule matière active ou un mélange de substances dont les activités peuvent être complémentaires  
15 ou de nature différentes.

Comme signalé précédemment, le copolymère selon l'invention possède des propriétés dispersantes. Cependant, dans le cas des matières actives particulièrement difficiles à disperser ou quand, pour des raisons économiques, on souhaite éviter l'emploi d'une proportion  
20 élevée de copolymère selon l'invention, il est recommandé d'utiliser aussi un dispersant approprié. Ce dispersant qui peut être ionique ou non-ionique, est de préférence choisi, selon la matière active à granuler, parmi ceux que l'on utilise couramment dans l'industrie pour préparer des poudres mouillables à partir de la même matière active.  
25 La quantité de dispersant spécifique par rapport au poids des granulés peut aller jusqu'à 7 %, mais est de préférence comprise entre 2 et 4 %.

En plus de la matière active, du copolymère anhydride maléique/di-isobutylène et éventuellement du dispersant, les granulés selon l'invention peuvent également contenir des produits auxiliaires  
30 et/ou des charges inertes favorisant l'application.

Comme exemples de produits auxiliaires dont la proportion dans les granulés peut atteindre 25 % en poids, on peut citer plus

spécialement :

- les colorants, solubles ou insolubles dans l'eau, destinés à colorer les granulés ou le substrat traité ;
- les agents antimoussants destinés à éviter la formation trop abondante de mousses dans les cuves de préparation des bouillies de traitement ;
- les agents protecteurs permettant de stabiliser la matière active contre l'oxydation, les variations de pH et les rayons UV ;
- les solides supports tels que, par exemple, les silices précipitées et les silicates de calcium, qui permettent de fixer des matières actives liquides ou cireuses afin de pouvoir les broyer à sec en une poudre stable ;
- les produits connus pour modifier les propriétés d'adhésion de la bouillie de traitement sur les végétaux ou favoriser l'activité phytopharmaceutique.

Bien que l'objectif de la présente invention soit d'obtenir des granulés ayant une teneur en matière active très élevée, les granulés selon l'invention peuvent néanmoins contenir, si on le désire, jusqu'à 25 % de charges inertes. Ces charges qui sont le plus souvent de nature minérale et n'interviennent pas sur l'activité des autres constituants, sont habituellement incorporées pour ajuster la teneur en matière active afin que celle-ci soit compatible avec un fractionnement simple de la dose à utiliser en fonction, par exemple, des surfaces agricoles à traiter. Les charges inertes couramment utilisées à cet effet sont les carbonates, sulfates, silicates et argiles.

Les granulés selon l'invention peuvent être préparés d'une façon connue en soi, comprenant les étapes suivantes : broyage, humidification, granulation proprement dite, séchage et éventuellement calibrage.

La substance solide à granuler qui peut être la matière active seule ou son mélange avec les autres constituants solides des

granulés est d'abord broyée à sec, par exemple dans un broyeur à jet d'air, jusqu'à l'obtention de fines particules ayant les dimensions requises pour l'application, ce qui correspond, dans la plupart des cas, à un diamètre moyen de l'ordre de 5 à 7  $\mu\text{m}$  et à un pourcentage inférieur à 0,2 % en particules de diamètre supérieur à 40  $\mu\text{m}$ . Pour les substances brutes se présentant sous forme de blocs compacts plus ou moins gros, ce broyage fin peut être avantageusement précédé par un concassage et/ou un broyage mécanique pour obtenir des particules intermédiaires dont la dimension moyenne est inférieure à 200  $\mu\text{m}$ .

Dans certains cas, la matière à granuler peut se présenter sous une forme suffisamment fine et ne nécessite donc aucun broyage.

A moins qu'il n'ait déjà été incorporé à la matière active avant broyage, le copolymère selon l'invention est mélangé avec la poudre fine à granuler et le mélange est humidifié en ajoutant de l'eau éventuellement additionnée d'un dispersant. Pour 85 à 75 parties de solide à granuler, une quantité de liquide de 15 à 25 parties en poids permet d'obtenir des granulés dont au moins 95 % ont une dimension comprise entre 0,2 et 2 mm. La taille moyenne des granulés varie dans le même sens que la quantité de liquide d'humidification.

La granulation proprement dite du mélange humide peut être réalisée suivant l'une quelconque des techniques et appareils de granulation bien connus de l'homme du métier (cf. par exemple l'ouvrage de P. J. SHERRINGTON et R. OLIVER intitulé "Granulation", éd. HEYDEN 1981), à l'exception de l'atomisation en raison de l'importante quantité d'eau à éliminer.

Les granulés humides ainsi obtenus sont ensuite séchés par tout moyen connu, en veillant toutefois à ce que la température des granulés au cours du séchage reste inférieure à la température de fusion ou de ramollissement des constituants des granulés pour éviter une réagglomération irréversible des particules élémentaires ou une inactivation par plastification des tensio-actifs éventuellement présents dans les granulés.

Les granulés secs peuvent éventuellement être calibrés par tamisage, les parties en dehors de la plage de granulométrie retenue pouvant être recyclées dans les opérations ultérieures.

Les granulés selon l'invention présentent une bonne résistance mécanique à sec avec une mise hors poussières totale. Leur coulabilité ainsi que leur densité apparente, élevée et stable, permettent un dosage volumétrique reproductible. Par simple mélange avec l'eau, ils donnent une suspension homogène et stable de particules dont les dimensions sont celles du solide divisé avant granulation.

Pour évaluer les propriétés des granulés selon l'invention, on a utilisé les tests suivants :

- Répartition granulométrique : On fait passer les granulés secs sur un empilage de 7 tamis AFNOR x 11-501 ayant une ouverture de mailles de 0,200 ; 0,315 ; 0,500 ; 0,800 ; 1 ; 1,6 et 2 mm en émettant légèrement les granulés sur le plus gros tamis. Après tamisage, on pèse chaque fraction pour obtenir la répartition granulométrique. Les fractions comprises entre 0,315 et 1,6 mm sont ensuite rassemblées et mélangées pour les soumettre aux tests qualitatifs suivants

- Densité apparente : Cette caractéristique est déterminée en pesant 100 ml de granulés dans une éprouvette graduée, remplie sans tassement.

- Consistance : On apprécie cette caractéristique simplement et rapidement en déposant quelques granulés dans le creux de la main et en essayant de les écraser avec l'ongle. Les granulés sont dits "friables" s'ils se transforment en poudre. Ils sont dits "durs" dans le cas contraire.

- Vitesse de délitage : On introduit 5 g de granulés dans une éprouvette à bouchon contenant 100 ml d'eau. On laisse mouiller pendant une minute, puis retourne 30 fois l'éprouvette et verse son contenu sur un tamis AFNOR x 11-501 de 40 µm d'ouverture de maille. Après simple égouttage (sans laver) et séchage à l'étuve, on pèse le résidu et calcule le pourcentage en poids de granulés restés sur le tamis (refus).



Les résultats sont intéressants si ce refus est inférieur à 20 %.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages indiqués sont exprimés en poids, illustrent l'invention sans la limiter. Comme copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène (sel de sodium), on a utilisé le produit commercialisé par la société Soprosol sous le nom de SOPROPON T 36 qui se présente sous forme d'une poudre blanche à 90 % de matières sèches et possède les caractéristiques suivantes :

. Rapport molaire : anhydride maléique/di-isobutylène .... 1

10 . Viscosité intrinsèque en solution aqueuse à 0,1 N  
de NaCl d'après la loi de Staudinger ..... 0,16 dl/g

#### EXEMPLE 1

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie à sec une Simazine technique (97 % de pureté) jusqu'à l'obtention d'une poudre dont les particules ont un diamètre moyen de 5 à 7  $\mu\text{m}$ , le taux de particules de diamètre supérieur à 40  $\mu\text{m}$  étant inférieur à 0,2 %. On introduit ensuite 200 g de cette poudre dans le bol d'un mélangeur-granulateur du type ROWENTA MULTIXER et 15 g de liant SOPROPON T 36. On mélange à sec pendant deux minutes, puis ajoute rapidement 51 g d'eau et maintient sous agitation en décolmatant, si nécessaire, les parois du bol. Après 6 minutes et demie d'agitation, la granulation est terminée et on sèche les granules humides dans un sécheur à air à 80°C pendant 30 minutes.

25 Les granules herbicides ainsi obtenus ont une teneur en matière active de 90 % et un extrait sec à 105°C de 98,5 %. D'autres caractéristiques sont indiquées dans le tableau suivant dans lequel sont mentionnées aussi, à titre comparatif, les résultats obtenus lorsqu'on remplace le liant selon l'invention par la même quantité d'autres liants du commerce, à savoir :

- un polycondensat de méthylvinyléther et d'anhydride maléique avec un degré de polymérisation d'environ 1600 (Gantrez AN 119 de la société G.A.F.)
- un polyacrylate de sodium (Dispersant HB de la société SOPROSOIE)
- une polyvinylpyrrolidone (PVP K 30 de la société G.A.F.)
- un sel de sodium d'acide polycarboxylique (Tamol SC 9433 de la société B.A.S.F.)
- un polyméthacrylate (Acrylron A06 de la société PROTEX)
- une association d'acides carboxyliques de formule générale  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$  comprenant au plus 33 % d'acide adipique ( $n = 4$ ), au plus 45 % d'acide glutarique ( $n = 3$ ) et au plus 31 % d'acide succinique ( $n = 2$ ), commercialisée par B.A.S.F. sous le nom Sokolan DCS.
- un polycondensat de méthylvinyléther et d'anhydride maléique sous forme de sel disodique avec un degré de polymérisation de 300 à 330 (Sokolan CP2 de la société B.A.S.F.).

Liant	quantité d'eau de granulation	Durée de granulation (en minutes)	Granulométrie (0,315-1,6 mm)	Consistance	Densité Apparente	Vitesse de délitage (mesurée après 1 min.)
Sopropon T 36	51 g	6,5	91,7 %	dure	0,51	3 %
Gantrez AN 119	99 g	10	68,2 %	dure	0,36	25 %
Dispersant HB	87 g	11,25	82,7 %	friable	0,46	93 %
PVP K30	50 g	4	83,5 %	dure	0,45	80 %
Tamol SC 9433	51 g	3,25	83,2 %	friable	0,56	4 %
Acrylron A06	73 g	9,5	37,9 %	friable	0,51	91 %
Sokolan DCS	57 g	9	49,2 %	dure	0,52	99 %
Sokolan CP2	80 g	10,5	71,5 %	friable	0,48	95 %

Seul le liant selon l'invention permet d'obtenir, avec un minimum d'eau, des granulés denses, durs et facilement délitables dans l'eau.

#### EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g d'Atrazine technique (97 % de pureté), 15,5 g de Sopropen T36 et 48 g d'eau. La granulation prend place en 8 minutes. Après séchage en étuve à 100°C pendant 4 heures, on obtient des granulés herbicides, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

10	- Teneur en matière active .....	90 %
	- Extrait sec à 105°C .....	98,1 %
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	94,7 %
	- Densité apparente .....	0,49
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	0,9 %

#### EXEMPLE 3

On opère comme à l'exemple 1 avec l'herbicide constitué par le diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine. Pour 185 g de poudre broyée, on utilise 30 g de liant Sopropen T36 et on granule en 9 minutes avec 70 g d'eau. Après séchage à 50°C pendant 40 minutes en sécheur à air, on obtient des granulés de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

20	- Teneur en matière active .....	86 %
	- Extrait sec à 105°C .....	97,8 %
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	84,2 %
25	- Densité apparente .....	0,59
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	1,8 %

#### EXEMPLE 4

On opère comme à l'exemple 1 avec le même herbicide qu'à l'exemple 3. Pour 200 g de poudre broyée, on utilise 15 g de Sopropen T36 et 3,25 g d'un alkyl-naphtalènesulfonate de sodium (dispersant 800827 de la société PCUK) que l'on introduit en même temps que le liant. On humidifie avec 63 g d'eau. La granulation prend place en 5 minutes. On sèche à 50°C pendant 40 minutes dans un sécheur à air.

Les granulés ainsi obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

	- Teneur en matière active .....	91,6 %
	- Extrait sec à 105°C .....	97,7 %
5	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	90,6 %
	- Densité apparente .....	0,54
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	7 %

#### EXEMPLE 5

On broie comme à l'exemple 1 un mélange de 54 parties de Terbutryne, 80,6 parties de Néburon et 9,4 parties de silice précipitée. On place ensuite 144 g de la poudre ainsi obtenue, 26 g d'Argiréc (argile kaolinique commercialisée par la société BLANCS MINERAUX DE PARIS) et 45 g de Sopropen T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER et granule en 12 minutes avec 75 g d'eau. On sèche les granulés ainsi formés dans un sécheur à air à 30°C pendant 55 minutes.

Les granulés obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

	- Teneur en matières actives (Terbutryne + Néburon) .....	62,5 %
	- Extrait sec à 105°C .....	98 %
20	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	69 %
	- Densité apparente .....	0,60
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	11,9 %

#### EXEMPLE 6

On broie comme dans l'exemple 5 un mélange de 54 parties de Terbutryne, 80,6 parties de Néburon et 9,4 parties de silice précipitée. On introduit 144 g de la poudre fine ainsi obtenue, 56 g d'Argiréc (argile kaolinique commercialisée par la société BLANCS MINERAUX DE PARIS) et 10,7 g de liant Sopropen T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie

en ajoutant une solution de 4,3 g d'un alcool gras éthoxylé (Sunaptol OP commercialisé par la société PCUK) dans 46 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes. Après séchage à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air, les granules obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Terbutryne + Néburon) ..... 62,7 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 88 %
- Densité apparente ..... 0,63
- 10 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8 %

#### EXEMPLE 7

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie à sec un mélange de 97 parties de Néburon technique et 3 parties d'Aerosil R 972 (silice pyrogénée de la société DEGUSSA) jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (diamètre moyen : 5-7  $\mu$ m). On introduit 200 g de cette poudre et 8,6 g de liant Sopropen T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant deux minutes, on humidifie en ajoutant une solution/dispersion de 8,6 g d'EMKALIX PLURONIC P 105 (un condensat d'oxyde d'éthylène sur propylèneglycol commercialisé par la société PCUK ; pourcentage d'oxyde d'éthylène : 50-55 %) dans 43 g d'eau et maintient sous agitation pendant 6 minutes en décolmatant, si nécessaire, les parois du bol. Les granules humides formés sont ensuite séchés à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air.

On obtient ainsi des granules, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 89,3 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94 %
- Densité apparente ..... 0,51
- 30 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8 %

EXEMPLE 8

On opère comme à l'exemple 1 avec un mélange 50/50 de Simazine et d'Aminotriazole. Pour 200 g de poudre, on utilise 12 g de liant Sopropo T36, 3 g de dispersant TAMOL NNO (un alkylnaphtalène-sulfonate alcalin de la société B.A.S.F.) et 23 g d'eau. Après 10 minutes et demie d'agitation, on sèche à 35°C pendant 50 minutes dans un sécheur à air.

Les granulés ainsi obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

10	- Teneur en matières actives (Simazine + Aminotriazole) .....	91,6 %
	- Extrait sec à 105°C .....	98,4 %
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	94,8 %
	- Densité apparente .....	0,60
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	11 %

15 EXEMPLE 9

On injecte 24,2 parties de Pentadiméthalin fondu sur 9,45 parties de Cécasil GA (silicate de calcium commercialisé par la société CECA), puis on ajoute 105,85 parties de Néburon, 10,5 parties de silice précipitée et 7,5 parties d'une préparation composée de Remcopal 273 absorbé sur silice précipitée dans la proportion 1/1. Le Remcopal 273 est un polyéthoxyéther d'alcools gras, liquide, commercialisé par la société GERLAND. L'ensemble de ce mélange est alors broyé au broyeur à marteaux, puis au broyeur à jet d'air.

Dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER on introduit 157,5 g du mélange broyé, 45 g d'Argirec, 10 g de Sopropo T36 et 2,2 g d'Arkopon T (tensio-actif commercialisé par la société HOECHST et contenant environ 64 % du sel sodique de méthyltauride d'oléyle). Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 54 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes. Après séchage à 30°C pendant 55 minutes en sécheur à air, les granulés obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Pentadiméthalin + Néburon)..... 60,7 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 82,7 %
- Densité apparente ..... 0,62
- 5 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 14 %

#### EXEMPLE 10

10 A l'aide d'un broyeur à marteaux on concasse un mélange composé de 91 parties de soufre brut et 1 partie de silice précipitée de façon à obtenir un solide dont la granulométrie est totalement inférieure à 2 mm.

On opère ensuite comme à l'exemple 1 en utilisant, pour 200 g de poudre, 15,2 g de Sopropen T36, 2,2 g de Tamol NNO et 35 g d'eau. Après 4 minutes d'agitation, on sèche en étuve à 35°C pendant 24 heures.

15 Les granules fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 91 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92 %
- 20 - Densité apparente ..... 0,74
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 3,5 %

#### EXEMPLE 11

25 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Carbendazine technique (95 % de pureté), 8 g d'Argireo, 15 g de Sopropen T36 et 34 g d'eau. La granulation prend place en 10 minutes. Après séchage en étuve à 50°C pendant 7 heures, les granules fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 85 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,2 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92,7 %
- Densité apparente ..... 0,51
- 5 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 0,2 %

#### EXEMPLE 12

10 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Folsel technique (91,5 % de pureté), 10,75 g de Sopropen T36 et 47,3 g d'une solution/dispersion aqueuse à 9 % du tensio-actif Beycopon AS (acide dodécylbenzènesulfonique commercialisé par la société GERLAND). La granulation prend place en 5 minutes. Après séchage à 50°C pendant 50 minutes en sécheur à air, les granulés fongicides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 85 %
- 15 - Extrait sec à 105°C ..... 98,3 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 72 %
- Densité apparente ..... 0,76
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8,2 %

#### EXEMPLE 13

20 Dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER, on introduit 200 g d'oxychlorure de cuivre (teneur minimale en cuivre : 57 %), 8 g d'Argireo, 15,9 g de Sopropen T36 et 3,2 g de Tamol NNO. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 46 g d'eau, maintient sous agitation pendant 2 minutes et demie, puis sèche les

25 granulés formés à 50°C pendant 45 minutes en sécheur à air.

Les granulés fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :



	- Teneur en matière active .....	88 %
	- Extrait sec à 105°C .....	97,9 %
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	89 %
	- Densité apparente .....	1,16
5	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	7,3 %

L'oxychlorure de cuivre se présentant sous une forme suffisamment fine, il n'est pas nécessaire de le broyer avant l'opération de granulation.

#### EXEMPLE 14

10 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g d'oxyquinoléate de cuivre technique (98 % de pureté), 15 g de Sopropo T36 et 45 g d'eau. La granulation prend place en 9 minutes et demie. Après séchage à 50°C pendant 50 minutes en sécheur à air, les granules fongicides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

15	- Teneur en matière active .....	91 %
	- Extrait sec à 105°C .....	97,8 %
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	78,1 %
	- Densité apparente .....	0,67
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	2,5 %

#### 20 EXEMPLE 15

On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Captane technique (92 % de pureté), 6 g d'Argirec, 15,5 g de Sopropo T36 et 46 g d'eau. La granulation prend place en environ 8 minutes. On sèche en étuve à 35°C pendant 22 heures.

25 Les granules obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

	- Teneur en matière active .....	83 %
	- Extrait sec à 105°C .....	97,1 %

- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92,2 %
- Densité apparente ..... 0,62
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 6,8 %

#### EXEMPLE 16

5 On opère comme à l'exemple 1 à partir d'un mélange constitué de 90,5 parties de Lindane à 99,5 % minimum de Gamma HCH et de 2,5 parties d'Argirec. Pour 200 g de ce mélange, on utilise 15 g de Sopropen T36 et 35 g d'eau. La granulation prend place en environ 5 minutes. Après séchage en étuve à 35°C pendant 24 heures, les granulés

10 insecticides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 90 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94,1 %
- 15 - Densité apparente ..... 0,83
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 6,8 %

#### EXEMPLE 17

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie un mélange destiné au traitement des semences de céréales et constitué de 25,2 parties de Lindane, 25,2 parties d'anthraquinone, 15,2 parties d'oxy-

20 quinoléate de cuivre, 15 parties d'oxyde de fer MC 070 (teneur minimale en oxyde de fer III : 80 %, commercialisé par CDF Chimie) et 2 parties de colorant Orange Sulfacide JR poudre. On introduit 180 g du mélange broyé, 20 g d'Argirec, 15,2 g de Sopropen T36 et 2,2 g de

25 Tamol NNO dans la bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 35 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes, puis on sèche les granulés ainsi obtenus en étuve à 35°C pendant 18 heures.

On obtient finalement des granulés, de consistance dure,

30 présentant les caractéristiques suivantes :

	- Teneur en matières actives (Lindane, Anthraquinone, Oxybate de cuivre) .....	65	%
	- Extrait sec à 105°C .....	97	%
	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6mm) .....	90,3	%
5	- Densité apparente .....	0,82	
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	12,1	%

#### EXEMPLE 18

On opère comme à l'exemple 17 à partir d'un mélange constitué de 13 parties de Lindane, 13 parties d'anthraquinone, 7,7 parties d'oxyquinoléate de cuivre, 26,3 parties d'Endosulfan, 10 parties d'oxyde de fer, 1 partie du colorant Orange Sulfacide JR poudre et 22 parties d'Omyalite 90 (carbonate de calcium commercialisé par la société OMYA). Toutefois, avant de le broyer au jet d'air, le mélange est préalablement concassé dans un broyeur à marteaux. Pour la granulation de 200 g du mélange précédent finement broyé, on opère comme dans les exemples précédents avec 12 g de liant Sopropol T36 en humidifiant avec une solution de 3 g de Sunaptol OP dans 38 g d'eau. La granulation prend place en environ 5 minutes ; on sèche les granules humides à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air.

On obtient ainsi des granules, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

	- Teneur en matières actives (Lindane, Endosulfan, Anthraquinone, oxybate de cuivre) .....	60	%
	- Extrait sec à 105°C .....	97	%
25	- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) .....	85,6	%
	- Densité apparente .....	0,86	
	- Vitesse de délitage (refus après une minute) .....	19	%

Ces granules dans lesquels sont présents deux insecticides, un fongicide et un agent répulsif vis-à-vis des corbeaux, peuvent être utilisés pour le traitement des semences de céréales à la dose de 400 g par quintal de semences.

### EXEMPLE 19

On broie un mélange de 90,7 parties d'Atrazine à 97 % de pureté et 7,3 parties de Sopropion T36 dans un broyeur à marteaux du type FORPLEX avec, comme sélecteur, une grille-rape de 0,3 mm d'ouverture. On introduit 12 kg de la poudre ainsi obtenue dans un mélangeur du type LÖDIGE FM 50 muni d'un émetteur à couteaux et d'une tubulure d'injection de liquide avec une buse de 1,6 mm. On met en marche les socs de mélange et l'émetteur, mélange à sec pendant une minute, puis injecte en 2 minutes 2,58 kg de liquide de granulation constitué de 15 parties d'eau et 1 partie de Solutène DZ (glycol modifié à propriétés dispersantes, commercialisé par la société PCUK).

La granulation est obtenue en 5 minutes ; la température du mélange, initialement de 16°C, s'élève à 26°C en fin de granulation. Après séchage en étuve à 105°C pendant 2 heures, les granules obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 88,5 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,8 et 1,6 mm) ..... 67 %
- Densité apparente ..... 0,56
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 9,1 %

### EXEMPLE 20

On broie comme à l'exemple 19 un mélange de 88 parties d'Atrazine, 7,7 parties de Sopropion T36 et 4,3 parties d'Argirec.

L'humidification et la granulation sont effectuées dans un mélangeur du type Turbosphère à double enveloppe de la société MORITZ, ayant une capacité utile de 10 litres et muni d'un émetteur et d'une turbine supplémentaire de mélange. On y charge 2,5 kg de poudre broyée et, après avoir réglé la vitesse d'agitation à 480 tours/min, on introduit en 15 secondes 525 g d'un liquide constitué de 2,5 parties de Solutène DZ et 35 parties d'eau. La granulation est obtenue en trois minutes et demie. On réduit la vitesse d'agitation à 80 tours/min et sèche sous vide pendant 30 minutes, la température de l'huile dans la double enveloppe étant de 105°C.

On obtient ainsi des granulés, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 84 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97 %
- 5 - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 81 %
- Densité apparente ..... 0,58
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 1,8 %

#### EXEMPLE 21

On broie un mélange de 93 parties de Simazine à 97 % de pureté et 7 parties de liant Sopropo T36 dans un broyeur à marteaux type Forplex avec, comme sélecteur, une grille-rape de 0,3 mm d'ouverture. On introduit 12 kg de la poudre ainsi obtenue dans un mélangeur type Lédige FM50 muni d'un émotteur à couteaux et d'une tubulure d'injection de liquide avec une buse de 1,6 mm. On met en marche les socs de mélange et l'émotteur, mélange à sec pendant une minute, puis injecte en 2 minutes 2,220 kg d'eau et mélange pendant 5 minutes. En fin de mélange, la poudre humide obtenue est extrudée dans un appareil Alexanderwerk type GA 65 (vitesse : repère 1, matrice de diamètre d'orifice 1,5 mm, avec couteau racleur). Les bâtonnets obtenus sont

20 séchés à 80°C pendant 40 minutes dans un sécheur à air ; de consistance dure ils présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 90 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,9 %
- Diamètre des bâtonnets ..... 1,5 mm
- 25 - Longueur des bâtonnets ..... 1 à 6 mm
- Densité apparente ..... 0,48
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 7,8 %

## RE V E N D I C A T I O N S

1. Granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 60 à 95 % en poids de matière active et de 3 à 25 % en poids d'un copolymère d'anhydride maléïque et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.
2. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre jusqu'à 7 % en poids d'un dispersant, de préférence entre 2 et 4 %.
3. Granulés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 25 % en poids de produits auxiliaires et/ou jusqu'à 25 % en poids de charges inertes.
4. Granulés selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisés en ce que le rapport molaire : anhydride maléïque/di-isobutylène du copolymère est voisin de 1.
5. Procédé de granulation de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisé en ce qu'on utilise comme liant un copolymère d'anhydride maléïque et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.